

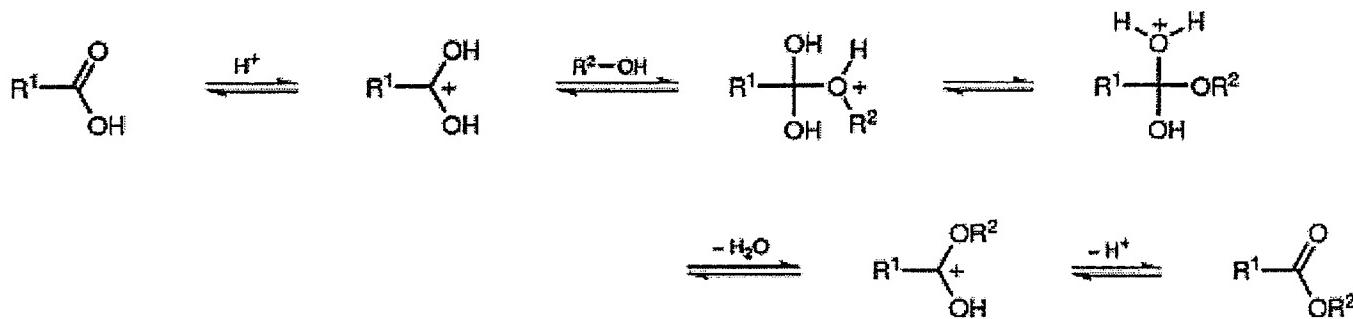
Von Gmelin (1850) aus **Essigether** gebildete Bezeichnung für eine wichtige Gruppe von Carbonsäure-Derivaten, die aber auch die Ester anorganischer Säuren wie Schwefelsäure, Salpetersäure, salpetrige Säure, Phosphorsäure und Borsäure umfaßt. Entsprechend der Benennungen bei anorganischen Salzen erhalten die Ester die Endung ...at (z.B. Ethylacetat, Dimethylsulfat, Glyceroltrinitrat), oder man reiht an den Namen der Säure den Alkyl- oder Aryl-Rest des Alkohols und setzt das Wort Ester an den Schluß (Essigsäureethylester statt Ethylacetat).

Vorkommen:

Wegen der Vielfalt der Säure- oder Alkoholkomponenten ist die Ester-Gruppe sehr variantenreich; in der Natur ist sie in Form der Fette und Öle (Ester der Fettsäuren mit Glycerol), Wachse (Ester von Fettsäuren mit Fettalkoholen), Phosphatidylcholine (Lecithine), Phosphatide (siehe Phospholipide) und Riechstoffe von Früchten und Blüten (siehe Fruchtester und Fruchtaromen) sehr häufig anzutreffen. Die Ester von niedermolekularen Komponenten sind flüssig, die der höhermolekularen fest.

Herstellung:

Die wichtigste Herstellungsmethode für Ester ist die durch Säuren (konzentrierte Schwefelsäure, Chlorwasserstoff, *p*-Methylbenzolsulfinsäure und andere) katalysierte Umsetzung von Carbonsäuren mit Alkoholen. Diese sogenannte Veresterung [1] ist eine typische Gleichgewichtsreaktion (siehe chemisches Gleichgewicht), die durch das Massenwirkungsgesetz bestimmt wird. Die Veresterung profitiert von einem Alkohol-Überschuß oder von einem kontinuierlichen Entfernen des gebildeten Wassers, das beispielsweise durch Azeotropdestillation erfolgen kann.



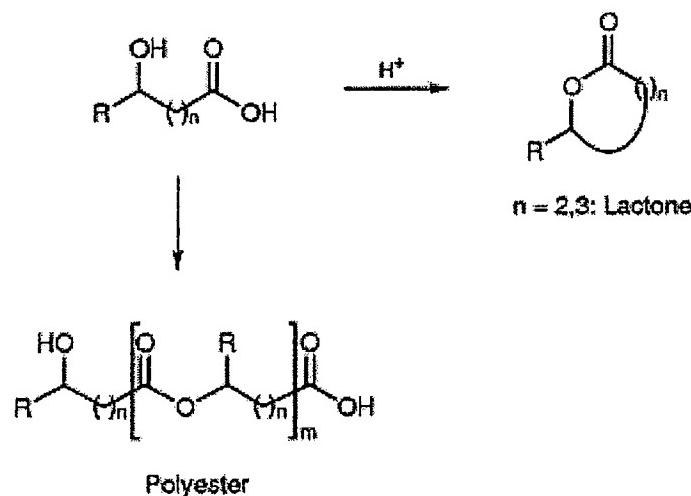
Der Mechanismus [2] der Veresterung wird durch säurekatalysierte Additions-Eliminierungsschritte mit tetraedrischen Zwischenstufen beschrieben und nach Ingold als A_{AC}^2 -Prozeß klassifiziert [3]. Nicht alle Carbonsäuren lassen sich nach diesem Mechanismus verestern, insbesondere wenn sterische Hinderung vorliegt. In diesen Fällen hat sich das Eintragen der Säure in konzentrierte Schwefelsäure (Bildung eines Acyl-Kations $\text{R}-\text{CO}^+$) mit nachfolgender Zugabe zu dem gewünschten Alkohol bewährt (A_{AC}^1 -Mechanismus). Neben der klassischen Veresterung können auch wasserbindende bzw. Carbonsäure-aktivierende Reagenzien wie Dicyclohexylcarbodiimid [4], 1,1'-Carbonyldiimidazol (Staab-Reagenz) [5], Triphenylphosphin/Diazendicarbonsäureester (Mitsunobu-Reaktion) [6], 2,4,6-Trichlorbenzoësäurechlorid/Dimethylaminopyridin/Triethylamin (Yamaguchi's Reagenz) [7,8] und viele andere als Veresterungsreagenzien eingesetzt werden.

Weitere Herstellungsmethoden für Ester sind die Umsetzung von Metallsalzen der Carbonsäuren (z.B. Silbersalzen) mit Alkylhalogeniden, die Alkoholyse von Carbonsäurechloriden, Carbonsäureanhydriden (siehe auch Schotten-Baumann-Reaktion) oder Carbonsäureestern (Umesterung) und speziell für

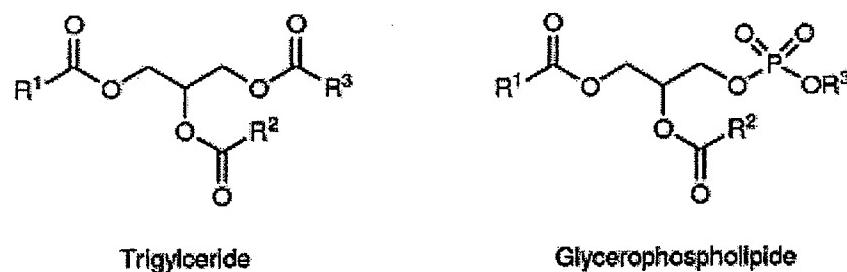
Methoden, die Bedeutung für die Synthese spezieller Ester besitzen.

Den technisch wichtigen Essigsäureethylester stellt man aus Acetaldehyd nach dem Tischtschenko-Claisen-Verfahren her.

Führt man die Veresterung intramolekular durch, d.h. behandelt man - oder -Hydroxycarbonsäuren mit Säuren, so bildet sich ein cyclischer Ester, der als Lacton bezeichnet wird. Befindet sich die Hydroxy-Gruppe näher oder weiter von der Carboxy-Gruppe entfernt, so wird die Lactonisierung zugunsten der Polyester-Bildung unterdrückt.



Neben den Estern der Carbonsäuren gibt es auch Ester, die sich von anorganischen Säuren ableiten. Bekannte Vertreter sind Schwefelsäuredialkylester (z.B. Dimethylsulfat), Glyceroltrinitrat (Nitroglycerin), Salpetrigsäureester (z.B. 3-Methylbutylnitrit), Phosphorsäureester (Mono-, Di- und Trialkylphosphate) und Borsäureester (Trimethylborat). Mehrwertige Alkohole können an sämtlichen Hydroxy-Gruppen verestert sein, wobei auch unterschiedliche Säure-Reste vorhanden sein dürfen. Zu nennen sind hier die natürlich vorkommenden Fette und Öle, Wachse und Phospholipide, die den dreiwertigen Alkohol Glycerol (1,2,3-Propantriol) als Alkohol-Komponente enthalten (Triglyceride, Glycerophospholipide).



Umwandlung: Ester finden vielfache Verwendung in der organischen Synthese. Die Umkehrung der Veresterung ist die Hydrolyse der Ester in Carbonsäure und Alkohol. Die säurekatalysierte Hydrolyse ist wie die Veresterung selbst eine Gleichgewichtsreaktion, während die alkalische Hydrolyse (Verseifung) infolge der Bildung des energetisch günstigen Carboxylatanions praktisch irreversibel verläuft. Weitere wichtige Reaktionen von Estern sind die Reduktion mit metallischem Natrium in Gegenwart von Ethanol zu Alkoholen (Bouveault-Blanc-Reaktion), die Kondensation zu -Ketoestern (Claisen-Kondensation), die Stobbe-Kondensation, die Ester-Pyrolyse und dergleichen. Ester reagieren gemäß der Reihenfolge der Carbonyl-Aktivitäten mit Aminen zu Amiden (Aminolyse des Esters), während der umgekehrte Prozeß, die Reaktion von Amiden mit Alkoholen zu Estern, nicht möglich ist.

Verwendung:

Stoffe. Technisch wichtige Ester sind unter anderen die Fette, fetten Öle, Wachse, Cellulosenitrat, Celluloseacetat, Glyceroltrinitrat, Phosphatidylcholine, Phosphatide, Trikresylphosphat, Phosphor- und Thiophosphorsäureester als Insektizide, Alkydharze für Lacke, Polyester für Esterharze und Chemiefasern. Viele Pharmawirkstoffe liegen als Ester vor. Ester spielen infolge ihres Wohlgeruchs in der Parfümerie eine wichtige Rolle. Niedermolekulare Ester werden als Lösemittel z.B. in der Anstrichmittelindustrie und als Weichmacher gebraucht, einige anorganische auch als Alkylierungsmittel.

Übersetzungen:

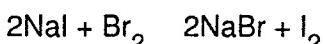
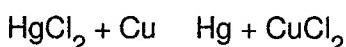
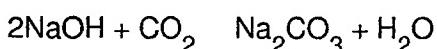
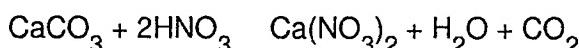
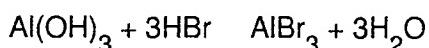
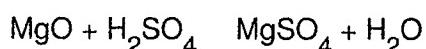
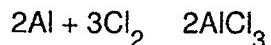
- E esters
 - F esters
 - I esteri
 - S ésteres
-

Literatur:

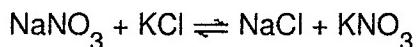
- [1] Tetrahedron **36**, 2409–2433 (1980).
 - [2] Bamford u. Tipper, Comprehensive Chemical Kinetics, Bd. 10, S. 57–204, New York: Elsevier 1973.
 - [3] Ingold, Structure and Mechanism in Organic Chemistry, S. 1129–1131, Ithaca, NY: Cornell University Press 1969.
 - [4] J. Am. Chem. Soc. **80**, 6204 (1958).
 - [5] Angew. Chem. **74**, 407–423 (1962).
 - [6] Synthesis **1981**, 1–28.
 - [7] Inanaga, J.; Hirata, K.; Saeki, H.; Katsuki, T.; Yamaguchi, M., Bull. Chem. Soc. Jpn., (1979) **52**, 1989.
 - [8] Paterson, I.; Chen, D. Y.-K.; Acena, J. L.; Franklin, A. S., Org. Lett., (2000) **2**, 1513.
- Houben-Weyl **8**, 418–423, 508 –646; **E5**, 656–715
Katritzky et al. **5**, 121–179
Kirk-Othmer (3.) **4**, 758–771; **9**, 291–337; (4.) **9**, 781ff.
Patai, S., Hrsg., *The Chemistry of Carboxylic Acids and Esters*, Wiley: New York, (1969)
Patai, S., Hrsg., *The Chemistry of Acid Derivatives; The Chemistry of Functional Groups, Supplement B*; Wiley: New York, (1979, 1992); Bd. 1 und 2
Ullmann (5.) **A9**, 565ff.; **A11**, 151; (6.) **12**, 305
-

Bezeichnung für heteropolare Verbindungen, an deren Kristallgitter mindestens eine von Wasserstoff-Ionen (Protonen) verschiedene Kationenart und mindestens eine von Hydroxid-Ionen verschiedene Anionenart beteiligt sind. Salze sind aber – auch wenn sie Wasserstoff- oder Hydroxid-Ionen enthalten – keine Säuren oder Basen im klassischen Sinn (vgl. hierzu auch Säure-Base-Begriff).

Anorganische Salze (*Metallsalze*) entstehen aus den Elementen oder bei der Reaktion von Metallen, Metalloxiden, -hydroxiden oder -carbonaten mit Säuren oder Säureanhydriden sowie bei der Reaktion von Metallsalzen untereinander oder durch Redoxreaktion von Metallsalzen mit Elementen; Beispiele:



Als *reziproke Salzpaare* bezeichnet man solche *Salzpaare*, die durch doppelte Umsetzung unter Bildung von zwei anderen Salzen reagieren, bei denen die Ionen gegenüber den Ausgangssalzen vertauscht sind; Beispiel:



Hier bildet sich bevorzugt Natriumchlorid (höhere Gitterenergie).

An die Stelle der Metallionen können auch Ammonium-Ionen (NH_4^+) oder die analogen organischen Ammonium-Verbindungen mit quartären Stickstoff-Atomen, Carbokationen, Sulfonium-, Phosphonium-, Diazonium- und andere Onium-Verbindungen sowie metallorganische Komplexkationen wie Ferrocenium (siehe Ferrocen) treten.

Als Anionen können in Salzen auch organische Säurereste, z.B. von Carbon-, Fett- und Sulfonsäuren, oder Phenolat-Reste fungieren; Beispiel: Metallseifen.

Sehr elektrophile Kationen bilden nur mit besonders schwach koordinierenden Anionen stabile Salze, z.B. $[\text{Hg}(\text{CO})_2][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_2$ [1].

Organische Verbindungen, die im gleichen Molekül positive und negativ geladene funktionelle Gruppen besitzen, können sogenannte *innere Salze* bilden; Beispiel: Betaine, Sydnone und andere Zwitterionen.

spielen, sind Addukte aus Säuren an Amine, Alkaloide und andere basische Verbindungen; Beispiel: Hydrohalogenide.

Salze sind, in Abhängigkeit von der Eigenfarbe der in ihnen vorhandenen Ionenart (siehe Ionen), farblos oder farbig; über Eigenschaften und Verwendung geschmolzener Salze siehe Salzschatz.

Bei der Auflösung von Salz in Wasser dissoziieren sie als Elektrolyte in Kationen und Anionen (vgl. elektrolytische Dissoziation); Beispiel: Natriumnitrat (NaNO_3) zerfällt in Wasser in positiv geladene Natrium-Ionen und in negativ geladene Nitrat-Ionen (Säurerest-Ionen).

Man unterscheidet bei den Salzen zwischen neutralen (normalen), sauren und basischen Salzen. Bei den *neutralen Salzen* (Neutralsalze) sind alle ionisierbaren Wasserstoff-Atome der Säure (von der sich das Salz herleitet) durch andere Kationen bzw. alle Hydroxid-Gruppen der Base (von der sich das Salz herleitet) durch andere Anionen ersetzt. Ein großer Teil der normalen Salze reagiert in wäßriger Lösung neutral; Salze können aber auch alkalisch (z.B. Trinatriumphosphat, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Kaliumcyanid) oder sauer reagieren [z.B. Eisen(III)-chlorid, Eisen(II)-sulfat, Kupfersulfat], siehe hierzu die sogenannte Salzhydrolyse unter Hydrolyse, vgl. auch Säure-Base-Begriff.

Bei den *sauren Salzen* sind nicht alle in wäßriger Lösung ionisierbaren Wasserstoff-Atome der Säure durch Metallionen ersetzt; Beispiel: Natriumhydrogencarbonat (NaHCO_3) oder Natriumdihydrogenphosphat (NaH_2PO_4). Saure Salze reagieren mit Lackmus häufig (aber durchaus nicht immer) sauer; NaHCO_3 und Na_2HPO_4 reagieren nahezu neutral (vgl. die Tabelle bei pH).

Bei den *basischen Salzen* sind nicht alle in wäßriger Lösung als Hydroxid-Ionen abspaltbaren Hydroxid-Gruppen der salzbildenden Basen durch Säurereste ersetzt; Beispiel: basisches Zinknitrat [$\text{Zn}(\text{OH})\text{NO}_3$], basisches Aluminiumacetat [$\text{Al}(\text{OH})(\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_3)_2$] und andere *Hydroxidsalze* (früher: Hydroxysalze). Zu den basischen Salzen zählen auch die Oxidsalze (früher: Oxysalze), die sowohl Säureanionen als auch oxidierenden Sauerstoff enthalten; Beispiel: Bismutchloridoxid (BiOCl) oder $\text{SbO}(\text{NO}_3)_3$. Daneben gibt es basische Salze mit nichtstöchiometrischer Zusammensetzung; Beispiel: Patina.

Viele Salze binden Kristallwasser (siehe Hydrate) in stöchiometrischen Mengenverhältnissen.

Die bisher behandelten *einfachen Salze* entstehen, wenn eine Säure durch nur eine Base (oder umgekehrt) neutralisiert wird; *gemischte Salze* dagegen bilden sich, wenn eine mehrwertige Base durch mindestens zwei verschiedene Säuren neutralisiert wird; Beispiel: Chlorkalk [$\text{Ca}(\text{OCl})\text{Cl}$]. Ein Beispiel für den umgekehrten Fall (Neutralisation einer mehrwertigen Säure durch mindestens zwei verschiedene Basen) ist Magnesiumammoniumphosphat (MgNH_4PO_4).

Mit den gemischten Salzen verwandt sind die Doppelsalze vom Typ des Alauns [$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$] oder Carnallits ($\text{MgCl}_2 \cdot \text{KCl}$).

Eine sehr große Gruppe von Salzen bilden die Komplexsalze, siehe Koordinationslehre.

Für die Benennung der Salze [Suffixe...at, ...id (früher...ü) und ...it] gelten die Regeln der anorganischen Nomenklatur, siehe auch Ewens-Bassett-System und Stock-System.

Übersetzungen:

- E salts
 - F sels
 - I sali
 - S sales
-

Literatur:

- [1] Angew. Chem. **109**, 2506–2530 (1997).
 - Adv. Inorg. Chem. Radiochem. **29**, 143–168 (1985)
 - Encycl. Polym. Sci. Eng. **4**, 405–408
 - Geertman, R., Hrsg., *Proceedings of the 8th World Salt Symposium*, Elsevier: Amsterdam, (2000); Bd. 1, 2
 - Hollendorf, H., Hrsg., *Beiträge zur physikalischen Chemie und zur Verarbeitungstechnologie anorganischer Salze*, Deutscher Verlag für die Grundstoffindustrie: Leipzig, (1989)
 - Jones, R. A., *Quaternary Ammonium Salts: Their Use in Phase-Transfer Catalysed Reactions*, Academic Press: San Diego, CA, (2000)
 - Kaptay, G., *J. Min. Metall.*, Sect. B, (2003) **39**, 1f.
-